

**MANUFACTURE OF MIXED METAL OXIDE CATALYST AND ACRYLIC ACID PRODUCTION USING THEREOF**

Patent Number: JP10057813

Publication date: 1998-03-03

Inventor(s): USHIKUBO TAKASHI; KINOSHITA HISAO; WATANABE NOBU

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP

Requested Patent: ☐ JP10057813

Application Number: JP19960221139 19960822

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J27/057; B01J23/16; B01J23/652; B01J23/88; B01J27/199; C07C57/05

EC Classification:

Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a catalyst with which acrylic acid can be efficiently produced by producing a mixed metal oxide catalyst to produce acrylic acid by drying a solution containing molybdenum, vanadium, etc., heating the obtained dried substance in the absence of oxygen, and then heating the resultant substance in an oxygen-containing gas current.

**SOLUTION:** To produce a catalyst to be used for producing acrylic acid, a solution or a slurry is dried and the solution or the slurry contains catalyst constituting components such as molybdenum, vanadium, and tellurium and/or antimony, preferably molybdenum and vanadium as indispensable components, in the following existence ratios of respective indispensable components to the sum of the indispensable components excluding oxygen; 0.25

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-57813

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	27/057		B 0 1 J 27/057	Z
	23/16		23/16	Z
	23/652		23/88	Z
	23/88		27/199	Z
	27/199	2115-4H	C 0 7 C 57/05	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平8-221139		(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月22日			三菱化学株式会社
				東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
			(72) 発明者	牛 璽 孝
				神奈川県横浜市青葉区晴志田町1000番地
				三菱化学株式会社横浜総合研究所内
			(72) 発明者	木下 久夫
				茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
				三菱化学株式会社筑波研究所内
			(72) 発明者	渡辺 展
				茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
				三菱化学株式会社筑波研究所内
			(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 複合金属酸化物触媒の製造方法、及び該触媒を用いるアクリル酸の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 プロパンから効率よくアクリル酸を生成させることのできる複合金属酸化物触媒の製造方法、及び該触媒を用いるアクリル酸の製造方法の提供。

【解決手段】 プロパンを気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造するための複合金属酸化物触媒の製造方法において、モリブデン、バナジウム、並びにテルル及び／又はアンチモンを含む溶液、又はスラリーを乾燥し、次いで得られた乾燥物を実質的に酸素不存在下で加熱処理した後、更に酸素含有ガス気流中で加熱処理することを特徴とする複合金属酸化物触媒の製造方法、及び1項に記載の方法により製造された触媒を用いてプロパンを気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造する方法。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロパンを気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造するための複合金属酸化物触媒の製造方法において、モリブデン、バナジウム、並びにテルル及び／又はアンチモンを含む溶液、又はスラリーを乾燥し、次いで得られた乾燥物を実質的に酸素不存在下で加熱処理した後、更に酸素含有ガス気流中で加熱処理することを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法。

【請求項2】 溶液又はスラリー中に含まれる触媒構成成分が、モリブデン、バナジウム、X、Y及びO（Xは、テルル及びアンチモンの中の少なくとも一種の元素を表わし、Yは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガ、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす）を必須成分とし、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が、次式

$$【数1】 0.25 < r_{Mo} < 0.98$$

$$0.003 < r_V < 0.5$$

$$0.003 < r_X < 0.5$$

$$0.003 < r_Y < 0.5$$

（但し、 $r_{Mo}$ 、 $r_V$ 、 $r_X$ 及び $r_Y$ は酸素を除く上記必須成分の合計に対するMo、V、X及びYのモル分率を表わす）を満足する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 実質的に酸素不存在下での加熱処理を350～700℃で行い、次いで酸素含有ガス気流中での加熱処理を250～500℃で行う請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法により製造された触媒を用いてプロパンを気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合金属酸化物触媒の製造方法及び該触媒を用いるアクリル酸の製造方法に関する。詳しくは、触媒成分を含む溶液又はスラリーを特定の条件下で処理することを特徴とする複合金属酸化物触媒の製造方法及び該触媒を用いてプロパンを気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造する方法に関する。アクリル酸は各種合成樹脂、高吸水性材料、塗料等の原料として工業的に重要である。

## 【0002】

【従来の技術】このアクリル酸の製造法としては、従来、プロピレンを原料に触媒の存在下で酸素と気相において高温で接触反応させ、アクロレインを経由して二段階で製造する方法が最も一般的な方法として知られている。一方、プロパンとプロピレンとの間の価格差のために、安価なプロパンを出発原料とし、触媒の存在下で気

相接触酸化反応させアクリル酸を製造する方法の開発に関心が高まっている。

【0003】プロパンを気相接触酸化反応させることによりアクリル酸を製造するための触媒の例として、Mo-Sb-P-O系触媒（欧州特許第0010902号明細書）、V-P-Te-O系触媒（相ら、Journal of Catalysis, 1986年, Vol. 101, p. 389）、Bi-Mo-O触媒（特開平3-170445号公報）、ヒリジンで処理されたモリブドリン酸触媒（上田ら、Chemistry Letters, 1995年, p. 541）、Fe-Cs-H-P-V-Mo-O系触媒（水野ら、Applied Catalysis A: General, 1995年, Vol. 128, p. L165）が知られている。本発明者等も、Mo-V-Te-X-O系触媒（特開平6-279351号公報、特開平7-10801号公報）を報告している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法は、未だ目的とするアクリル酸の収率、或いは選択性が満足できるものではない。本発明の課題は、プロパンの気相接触酸化反応によるアクリル酸の製造において、効率よくアクリル酸を製造することのできる触媒の製造方法及び該触媒を用いてアクリル酸を製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、触媒成分を含む溶液又はスラリーを特定の条件下で処理することにより、効率よくアクリル酸を製造し得る触媒が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】即ち、本発明は、

1. プロパンを気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造するための複合金属酸化物触媒の製造方法において、モリブデン、バナジウム、並びにテルル及び／又はアンチモンを含む溶液、又はスラリーを乾燥し、次いで得られた乾燥物を実質的に酸素不存在下で加熱処理した後、更に酸素含有ガス気流中で加熱処理することを特徴とする複合酸化物触媒の製造方法、

2. 1項に記載の方法により製造された触媒を用いてプロパンを気相接触酸化反応させてアクリル酸を製造する方法、にある。以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

## （1）触媒の製造方法

本発明においては、モリブデン、バナジウム、並びにテルル及び／又はアンチモン、好ましくは、モリブデン、バナジウム、X、Y及びO（Xは、テルル及びアンチモンの中の少なくとも一種の元素を表わし、Yは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、

ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、ビスマス、ホウ素、インジウム、リン、希土類元素、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす)を必須成分とし、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が、次式

【0008】

【数2】 $0.25 < r_{No} < 0.98$

$0.003 < r_v < 0.5$

$0.003 < r_x < 0.5$

$0.003 < r_y < 0.5$

(但し、 $r_{No}$ 、 $r_v$ 、 $r_x$ 及び $r_y$ は酸素を除く上記必須成分の合計に対するMo、V、X及びYのモル分率を表わす)を満足する触媒構成成分を含む溶液又はスラリーを乾燥し、次いで得られた乾燥物を実質的に酸素の不存在下で加熱処理した後、更に酸素含有ガス気流中で加熱処理される。

【0009】上記複合酸化物触媒の製造方法について、元素XがTe、元素YがNb、即ち、 $Mo_3V_3Te_3Nb_3O_{18}$ の場合、その前駆体の調製方法は次の通りである。メタバナジン酸アンモニウム塩の水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液及びパラモリブデン酸アンモニウム塩の水溶液を各々の金属元素の原子比が所定の割合となるような量比で順次添加し、蒸発乾燥法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法、真空乾燥法等で乾燥させ乾燥物を得て、次に得られた乾燥物を加熱処理する。加熱処理の方法はその乾燥物の性状や規模により任意に採用することが可能であるが、回転炉、流動焼成炉等の加熱炉による方法が一般的であり、実質的に酸素不存在下で350〜700℃、好ましくは400〜650℃で、時間は数分〜30時間程度で行なわれる。

【0010】なお、上記の触媒前駆体の原料は前述したものに限定されるのではなく、例えば、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $TeO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 等の酸化物、 $MoCl_5$ 、 $VCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $NbCl_5$ 等のハロゲン化物、又はオキシハロゲン化物、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $Nb(OC_2H_5)_5$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、モリブデンアセチルアセトナート等のアルコキシド、有機金属化合物等広範に使用可能である。

【0011】また、元素XがSbの場合も元素XがTeの場合と同様に触媒前駆体を調製することが可能であり、Sb原料としては、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $SbOCl$ 、 $SbCl_3$ 等を使用することができる。この場合、V原料として、五価のVを含むオキソアニオンを含む溶液を用い、Sb原料として、三価の原子価を有するSbを含むアンチモン化合物を用いることにより、Vの少なくとも一部が還元され、且つ、Sbの少なくとも一部が五価の状態へ酸化されたバナジウム及びアンチモン

を含む触媒前駆体を使用すると好ましい。

【0012】このようにして得た触媒前駆体は、そのままで固体触媒としての活性を十分に有するものであるが、本発明では、該触媒前駆体を更に酸素含有ガス気流中で加熱処理することにより、触媒性能、特にアクリル酸収率を更に高めることが可能になったことに特徴を有する。酸素含有ガス気流中での加熱処理方法は、回転炉、流動焼成炉等の加熱炉による方法が一般的であり、250〜500℃、好ましくは300〜450℃で、時間は数秒〜30時間程度、好ましくは、5分〜10時間で行なわれる。

【0013】なお、酸素含有ガス中の酸素濃度は特に制限はないが、濃度が低すぎると処理時間が長くなり、また純酸素或いは高濃度に過ぎると触媒組成や処理時間によっては触媒が酸化的な分解を受ける恐れがあるので、通常0.1〜40容量%、好ましくは0.5〜25容量%である。この効果の化学的な説明は未だ不十分であるが、酸素含有ガス気流中で加熱処理することにより、複合酸化物触媒の表面がアクリル酸製造に有効な状態に形成されるものと推定される。本発明で提案する触媒はそれ単独で使用しても良いが、本反応に実質的に不活性な物質、例えば、シリカ、シリコンカーバイド、珪藻土、アルミナ、チタニア、ジルコニア等を担体、或いは希釈剤として添加することも可能である。また、反応の規模、方式により適宜の形状及び粒径に成型される。

【0014】(2)アクリル酸の製造方法

本発明において、供給ガスの組成としては、特に限定されるものではないが、酸素/プロパンのモル比が通常0.1〜10、好ましくは0.1〜5である。また、本発明での酸化反応の機構の詳細は明らかではないが、上述の酸化物中に存在する酸素原子、或いは供給ガス中に存在させる分子状酸素によって行なわれる。供給ガス中に分子状酸素を存在させる場合、分子状酸素は純酸素ガスでもよいが、特に純度は要求されないで、一般には空気のような酸素含有ガスを使用するのが経済的である。更に、空間速度とアルカン、及び酸素の分圧を調整するための希釈ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素、水蒸気等を供給することができる。この中の水蒸気の役割は明らかではないが、その供給によりアクリル酸の収率を向上させる上で有効である。また、反応器に供給される原料ガスの組成、及びプロパンの転化率を制御することによって目的とするアクリル酸の逐次的な分解を抑制して、アクリル酸の選択率を高めることも可能である。このような方式を採用する場合においては、反応器に供給される原料ガス中のプロパンの濃度を高め、単流におけるアクリル酸の生成量を高めると共に、反応器からの流出物からアクリル酸を分離した後、未反応のプロパンを含むガス状物質を再度反応器に供給することを採用するとアクリル酸に変換されるプロパンの実質的な量が增大するため有利になる。

【0015】反応器方式は固定床、流動層等いずれも採用できるが、発熱反応であるため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。また、本反応は通常対気圧下で実施されるが、低度の加圧下又は減圧下で行なうこともできる。また、反応温度は、270～450℃で実施することができ、特に好ましいのは280～400℃程度である。気相反応におけるガス空間速度SVは、通常100～10000h<sup>-1</sup>、好ましくは300～6000h<sup>-1</sup>の範囲である。本発明の方法によりプロパンの気相接触酸化反応を行なうと、アクリル酸の他に、一酸化炭素、二酸化炭素、酢酸、アクロレイン等が副生するが、その生成量は極めて少ない。

【0016】

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例における転化率(%)、選択率(%)及び収率(%)は、各々次式で示される。

【0017】

【数3】アルカンの転化率(%) = (消費アルカンのモル数/供給アルカンのモル数) × 100

アクリル酸の選択率(%) = (生成したアクリル酸のモル数/消費アルカンのモル数) × 100

アクリル酸の収率(%) = (生成したアクリル酸のモル数/供給アルカンのモル数) × 100

【0018】参考例1 複合酸化触媒の調製

実験式  $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.3} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$  10重量%を有する複合金属酸化物を次のように調製し

た。温水325mlに78.9gのパラモリブデン酸アンモニウム塩、15.7gのメタバナジン酸アンモニウム塩、23.6gのテルル酸を溶解し均一な水溶液を調製した。更にニオブの濃度が0.456mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液117.5g、シリカの濃度が20重量%のシリカゾル55.6gを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを乾燥させ水分を除去した。次いでこの乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。

【0019】実施例1

参考例1のようにして調製された触媒 ( $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.3} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$  10重量%) 2gを固定床流通型焼成装置に充填し、空気を供給しながら380℃の下で21時間加熱処理を行なった。このようにして調製された触媒100mgを固定床流通型反応器に充填し、反応温度410℃で、プロパン：空気=1：4(容積)の反応ガスを1.37g-プロパン/g-触媒・時間の速度で供給し気相接触酸化反応を行なった結果を表-1に示す。

【0020】実施例2、3

実施例1のようにして調製された触媒を用いて、実施例1と同様の反応ガス組成、プロパン供給速度の下で、反応温度400℃及び420℃でプロパンの気相接触酸化反応を行なった。結果を表-1に示す。

【0021】

【表1】

表-1

実施例 No.	反応温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	プロピレン 収率 (%)
1	410	15.2	44.1	6.7	3.6
2	400	10.6	40.8	4.3	3.3
3	420	21.3	43.3	9.2	4.0

【0022】比較例1、2

参考例1のようにして調製された触媒 ( $\text{Mo}_1 \text{V}_{0.3} \text{Te}_{0.23} \text{Nb}_{0.12} \text{O}_n / \text{SiO}_2$  10重量%) を用いて、空気流通下での加熱処理することなしに、実施例1と同様の反応ガス組成、プロパン供給速度の下で、400℃

及び410℃で気相接触酸化反応を行なった結果を表-2に示す。

【0023】

【表2】

表-2

比較例 No.	反応温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	プロピレン 収率 (%)
1	400	11.0	29.6	3.3	3.8
2	410	15.2	32.1	4.9	4.2

## 【0024】参考例2 複合酸化物触媒の調製

実験式  $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$  を有する複合金属酸化物を次のように調製した。温水325mlに78.9gのパラモリブデン酸アンモニウム塩、15.7gのメタバナジン酸アンモニウム塩、23.6gのテルル酸を溶解し均一な水溶液を調製した。更にニオブの濃度が0.456mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液117.5gを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを乾燥させ水分を除去した。次いでこの乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。このようにして得た複合金属酸化物30gを乳鉢中で粉碎し、その粉末を100mlの水に分散させ水溶性スラリーを得た。このスラリーを加熱処理することにより粉末固体を得た。この固体を打錠成型器を用いて5mmφ

×3mmLに成型した後、粉碎し16~28メッシュにふるい分けし窒素気流中600℃で2時間焼成した。

## 【0025】実施例4、5

参考例2のようにして調製された触媒 ( $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$ ) 2gを固定床流通型焼成装置に充填し空気を供給しながら380℃の下で2時間加熱処理を行なった。このようにして調製された触媒550mgを固定床流通型反応器に充填し、反応温度380℃及び400℃で、プロパン：空気：水蒸気=1：15：14（容積）の反応ガスを0.10g-プロパン/g-触媒・時間の速度で供給し気相接触酸化反応を行なった結果を表-3に示す。

## 【0026】

## 【表3】

表-3

実施例 No.	反応温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	プロピレン 収率 (%)
4	380	84.2	62.5	52.5	0.0
5	400	91.5	47.0	43.0	0.0

## 【0027】比較例3、4

参考例2のようにして調製された触媒 ( $\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$ ) を用いて、空気流通下での加熱処理することなしに、実施例4と同様の反応ガス組成、プロ

パン供給速度の下で、380℃及び400℃で気相接触酸化反応を行なった結果を表-4に示す。

## 【0028】

## 【表4】

表-4

比較例 No.	反応温度 (℃)	プロパン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)	プロピレン 収率 (%)
3	380	80.1	60.5	48.5	0.0
4	400	91.7	43.0	39.4	0.0

## 【0029】

【発明の効果】本発明によれば、プロパンから効率よく

アクリル酸を生成させることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 07 C 57/05			C 07 B 61/00	300
// C 07 B 61/00	300		B 01 J 23/64	103Z